

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-031173  
(43)Date of publication of application : 08.02.1994

---

(51)Int.CI. B01J 27/22  
B01D 53/36  
B01J 27/224  
B01J 27/24

---

(21)Application number : 04-207502 (71)Applicant : N E CHEMCAT CORP  
(22)Date of filing : 10.07.1992 (72)Inventor : ITO MASARU  
OZAKI YUKIO

---

## (54) CATALYST FOR PURIFICATION OF EXHAUST GAS AND METHOD FOR PURIFYING EXHAUST GAS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a catalyst for purification of exhaust gas having high activity, excellent in heat resistance and durability and effective in removal of NOx by supporting iridium on a carrier made of at least one of a metal carbide and a metal nitride.

CONSTITUTION: Iridium is supported on a carrier made of at least one of a metal carbide and a metal nitride to obtain the objective catalyst for purification of exhaust gas. This catalyst is effective in removal of NOx in exhaust gas contg. NOx, HC, CO, etc., and having such a lean fuel-air ratio as A/F  $\geq 17$  from a lean burning gasoline engine or diesel engine and has a high rate of removal of NOx and high stability over a long period of time.

---

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-31173

(43)公開日 平成6年(1994)2月8日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
B 01 J 27/22		A 9342-4G		
B 01 D 53/36	1 0 2	D 9042-4D		
B 01 J 27/224		A 9342-4G		
27/24		A 9342-4G		

審査請求 未請求 請求項の数 7(全 7 頁)

(21)出願番号	特願平4-207502	(71)出願人	000228198 エヌ・イーケムキャット株式会社 東京都港区浜松町2丁目4番1号
(22)出願日	平成4年(1992)7月10日	(72)発明者	伊藤 賢 千葉県市川市南大野2丁目4番B507
		(72)発明者	小崎 幸雄 千葉県市川市新田3丁目6番14号エクセル 2番館303
		(74)代理人	弁理士 岩見谷 周志

(54)【発明の名称】 排気ガス浄化用触媒及び排気ガスの浄化方法

(57)【要約】

【構成】 金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されるなる触媒にして、酸化性成分の還元性成分に対する化学量論量より過剰の酸素の共存下での、排気ガス中の窒素酸化物の浄化用触媒。

【効果】 過剰のO<sub>2</sub>を含有するリーンバーンガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジン等のA/F=17以上の空燃比の希薄燃焼エンジンの排気ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化に有効である。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されてなる排気ガス浄化用触媒。

【請求項2】 金属炭化物が炭化珪素および炭化チタンから選ばれる少なくとも1種である請求項1記載の触媒。

【請求項3】 金属窒化物が窒化チタンである請求項1記載の触媒。

【請求項4】 一定の形状に成形されるかまたは耐火性支持基質上にコートされてなる請求項1~3のいずれかに記載の触媒。

【請求項5】 請求項1~4のいずれかに記載の触媒を空燃比A/Fが17以上の排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

【請求項6】 請求項1~4に記載の触媒をリーンバーンガソリンエンジンの排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

【請求項7】 請求項1~4に記載の触媒をディーゼルエンジンの排気ガスと接触させることからなる、該排気ガスの浄化方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は内燃機関等の排気ガス浄化用触媒に関し、特に内燃機関等から排出される窒素酸化物の浄化に適した触媒に関する。

## 【0002】

【従来の技術】内燃機関等から排出される窒素酸化物(NO<sub>x</sub>)は、光化学スモッグや酸性雨の原因となり、その発生源からの除去が緊急の課題である。従来、火力発電所等の大規模固定発生源からの排気ガスに対しては、アンモニアを添加し、TiO<sub>2</sub> - V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>系の触媒を用いる選択的接触還元法が用いられてきた。また、自動車等のガソリンエンジンからの排気ガスに対しては、空燃比を化学量論量(A/F=14.6)付近に制御して、Pt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>系触媒を用いて、NO<sub>x</sub>と一酸化炭素(CO)、炭化水素(HC)とを、同時に除去する三元触媒(TWC)法が適用されてきた。

【0003】他方、近年地球温暖化防止へ向け、二酸化炭素(CO<sub>2</sub>)の排出抑制が必要となり、希薄燃焼ガソリンエンジン(リーンバーンガソリンエンジン)の実用化が要望されているが、この排気ガスの処理には三元触媒は有効ではない。また、ディーゼルエンジンは本来希薄燃焼方式であるが、この排気ガス中の浮遊粒子状物質とNO<sub>x</sub>の除去は緊急の課題となっている。この様なリーンバーンガソリンエンジン、ディーゼルエンジン等の希薄燃焼方式のエンジンを総称してリーンバーンエンジンと呼ぶ。

【0004】リーンバーンエンジンの排気ガス中には、HC、COおよび水素(H<sub>2</sub>)等の還元性成分の酸化に必要

な化学量論量より過剰の酸化剤、酸素(O<sub>2</sub>)およびNO<sub>x</sub>、特に高濃度の酸素が、空燃比A/F=17以上になるほど存在する。この過剰酸素共存下、排気ガス中のNO<sub>x</sub>を、アンモニア等の特殊な還元剤を添加しないで、選択的に除去することは永年の課題であった。

【0005】かつて、アルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)等の多孔質無機酸化物に担持されたイリジウム(Ir)触媒による、過剰酸素共存排気ガス中のNO<sub>x</sub>浄化が提案された(特公昭56-54173号、特公昭57-13328号、米国特許第4039622号(1977))。しかし、これらの公告公報および米国特許の実施例では、排気ガス中の酸素濃度3%以下、A/F換算で17未満の条件での触媒性能しか示されず、上記のA/F=17以上の過剰酸素を含むリーンバーンエンジンの排気ガス中のNO<sub>x</sub>浄化に対しては選択性、寿命とも不十分であった。

【0006】この様なリーンバーンエンジンの排気ガスのNO<sub>x</sub>浄化に対して、近年になって、銅(Cu)等の遷移金属をイオン交換担持したアルミノシリケート(米国特許第4297328号、特開昭63-100919号)、メタロシリケート(特開平3-127628号、特開平3-229620号)あるいはシリコアルミノフォスフェート触媒(特開平1-112488号)等(以下、メタロシリケート系触媒と総称)が、一定の選択性を有することが報告された。しかし、これらの触媒は、NO<sub>x</sub>浄化の有効温度範囲が狭く限定されていたり、650~700℃程度の高温下では排気ガス中に含まれる水蒸気のために数時間で不可逆な劣化が起こり、活性低下が著しい等の致命的な欠点がある。

## 【0007】

【発明の解決すべき課題】本発明は上記従来触媒の課題を解決すべくなされたものであり、その目的とするところは、化学量論量より過剰の酸素が共存する排気ガス、特に空燃比A/F=17以上の過剰酸素が共存するリーンバーンエンジンの排気ガスに対して、高活性でかつ耐熱性、耐久性に優れ、NO<sub>x</sub>除去に有効な排気ガス浄化用触媒を提供することにある。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種からなる担体上にイリジウムが担持されてなる触媒が、かかる課題を解決するものであることを見出した。

【0009】担体

本発明の触媒の担体としては、金属炭化物および金属窒化物から選ばれる少なくとも1種が使用される。金属炭化物としては、例えば炭化珪素、炭化チタン、炭化硼素、炭化バナジウム、炭化タンタル等が挙げられ、金属窒化物としては例えば窒化チタン、窒化クロム、窒化ジルコニウム等が挙げられる。これらは1種単独で使用しても良いし、2種以上を組合せて使用しても良い。上に例示の中でも、好ましくは炭化珪素、炭化チタンもしくは窒化チタン、またはこれら2種以上の組合せである。

金属炭化物および金属窒化物の形態は、水蒸気共存空気中において少なくとも800°C、好ましくは1000°Cまで安定なものならば、特に限定されない。安価に入手できるものとして、例えば、粒径0.1から100μm程度の粉末またはウィスカーとして市販されている物が使用できる。

【0010】従来、排気ガス浄化用Ir触媒は、多孔性、高比表面積の金属酸化物担体に高分散度、微小粒径で担持されたものがNO<sub>x</sub>還元反応に高活性、高選択性を示す、と言うのが当該分野における定説であった（例えばK.C. Taylor and J.C. Schlatter, J. Catal., 63(1)53-71(1980)）。しかし、本発明の触媒は、担体が金属酸化物ではなく金属炭化物または金属窒化物であるばかりでなく、低比表面積、非多孔性であることが、高温、水蒸気共存下で、化学量論量より過剰の酸素を含むリーンバーンエンジン排気ガス中のNO<sub>x</sub>浄化に対し高活性と長寿命を有する、というユニークな特徴を示す。すなわち、本発明において担体として用いられる金属炭化物および金属窒化物は、一般に、10m<sup>2</sup>/g以下のBET比表面積と、0.5cm<sup>3</sup>/g以下の細孔容積を有することが好ましい。

#### 【0011】活性金属

本発明の触媒では、上記の担体にIrが担持されている。担持されるIrの存在状態は、特に限定されないが、好ましくは金属状態、あるいはIrO<sub>x</sub>、Ir<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、およびIrO<sub>2</sub>等の酸化物の状態、またはこれらが混在した状態である。但し、IrO<sub>x</sub>は揮発性があり好ましくない。これらのIrは好ましくは2~100nm、より好ましくは5~20nmの結晶子径で担体上に分散担持される。結晶子径が小さすぎると、還元剤HCおよびCOのO<sub>2</sub>による酸化反応の選択性が高くなりすぎ、好ましくない。結晶子径が大きすぎると、担持量の割には活性が低い。Irの担体への担持量は0.005から10.0重量%が好ましく、さらに0.1から2.0重量%が好ましい。少なすぎると、触媒の活性自体が低すぎ、多過ぎると還元剤の酸素との反応が促進され、NO<sub>x</sub>還元の選択性は低下する。

#### 【0012】触媒の調製

担体にIrを担持させ、触媒を調製する方法は、特に制限されず、従来公知の方法に従えば良い。例えば、三塩化イリジウム(IrCl<sub>3</sub>)、塩化イリジウム酸(H<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>)、塩化イリジウム酸ナトリウム(Na<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>)、同(Na<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>)、塩化イリジウム酸カリウム(K<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>)、同(K<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>)、硝酸イリジウム(Ir(No<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)あるいは硫酸イリジウム(Ir(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)等のイリジウムの可溶性塩の水溶液を該担体に含浸させ、乾燥後、焼成分解して調製される。あるいは、Ir<sub>2</sub>(CO)<sub>10</sub>等のIrの有機金属錯体を用い、ヘキサン、エタノール等の有機溶媒溶液を該担体に含浸後、焼成分解して調製しても良い。

#### 【0013】いずれの場合でも、担体に触媒前駆体とし

て含浸されたIr化合物の焼成分解の雰囲気は、前駆体の種類によって、空気中、真空中、窒素等の不活性ガス気流中あるいは水素気流中等、適宜選択される。焼成温度は通常300°Cから900°Cが好ましく、さらに好ましくは600°Cから800°Cであり、焼成時間は通常30分から10時間程度で良い。

【0014】また、焼成は複数の処理を段階的に組み合わせて行っても良い。例えば、空気中で焼成後、水素気流中で還元しても良い。さらに、一度調製された触媒を、10~100%の水蒸気を含む気流（残部空気または窒素）下、650~800°Cで30分~5時間焼成し、安定化処理しても良い。この様な加熱処理によって、Irは5~20nm程度の結晶子径の金属IrあるいはIr酸化物となる。

【0015】本発明の触媒は、適当なバインダーと混合し、またはバインダー無しで、適当な一定形状、例えばペレット、球、リング、ハニカム等の形状に成形して用いても良いし、予め適当な形状に成形された担体にIrを含浸担持しても良い。また、本発明の触媒は、適当に成形された耐火性支持基質、例えばコージェライト、ムライト等のセラミックや、ステンレス等をハニカム状に成形したもの表面上に、適当なバインダーと共に、またはバインダー無しで、コーティング（例えばウォッシュコート）して用いる事もできる。この際、支持基質上への被覆量は支持基質単位体積あたり、好ましくは20~200g/リットル、より好ましくは60~120g/リットルであり、支持基質単位体積当たりのIr担持量は好ましくは0.01~5.0g/リットル、より好ましくは0.1~1.5g/リットルの範囲である。

【0016】バインダーとしては、例えばシリカゾル、アルミナゾル、チタニアゾル等の慣用の無機質バインダーが使用できる。耐火性支持基質上への触媒粉末のウォッシュコートは、例えば触媒粉末にシリカゾルと水を加えて混練してチキソトロピックなスラリーを形成し、この中へ支持基質を浸漬した後、乾燥、焼成して行うことができる。

#### 【0017】使用法

本発明の触媒は排気ガスと接触させることにより、排気ガスの浄化、特に排気ガス中のNO<sub>x</sub>を除去することができる。この際のガス空間速度には特に制約はないが、好ましくはSV 5,000~200,000/hr、さらに好ましくは10,000~150,000/hrの範囲である。低すぎると大容量の触媒が必要になり、また高すぎると浄化率が低下する。

#### 【0018】

【作用】本発明の触媒では、排気ガス中のNO<sub>x</sub>はHC等の微量存在する還元剤によって、N<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oにまで還元分解されると同時に、HC等の還元剤もCO<sub>2</sub>とH<sub>2</sub>Oにまで酸化除去される。活性金属であるIrが担体である金属炭化物あるいは金属窒化物の表面と相互作用しながら担持安定化されるため、排気ガス中のHCおよびCO等の還元剤とNO<sub>x</sub>との反応の選択性が向上するものと推定され

る。その結果、排気ガス中のNO<sub>x</sub>が効果的に除去されるものと考えられる。

## 【0019】

【実施例】以下、実施例、比較例および性能評価例により、本発明をさらに詳細に説明する。ただし本発明は下記実施例に限定されるものではない。

## 【0020】【実施例1】

## Ir担持炭化珪素ウィスカーチ媒の製造

## (a) 粉末担体へのIrの担持(A法)

5 L(リットル)ビーカーに脱イオン水3.0Lを入れこれに炭化珪素(SiC) ウィスカ(東海カーボン製、直徑0.3~0.6 μm、長さ5~15 μm、BET比表面積3 m<sup>2</sup>/g) 100gを投入、なじませ、このスラリーを十分攪拌しながら、塩化イリジウム酸(H<sub>3</sub>IrCl<sub>6</sub>)の脱イオン水溶液100mL(Ir分0.5g)を滴下した。得られたスラリーをスチームジャケット付きディッシュに入れゆっくり攪拌しながら加熱し蒸発乾固させた。得られた固体を105°Cで乾燥後、粉碎し、粉末を磁製トレーに入れ焼成炉中において空気雰囲気下、750°Cで1時間焼成した。次いで、10%水蒸気を含む空気流下800°Cで1時間焼成し、同気流下300°Cまで放冷後、乾燥空気に切り換え室温まで放冷し、Ir担持炭化珪素ウィスカーフィルムを得た。

## 【0021】(b) ハニカムへのウォッシュコート

(a)で得られた触媒粉末30gに30%シリカゾル2.0gと脱イオン水50mLとを添加し、ボールミルで16時間混練した。得られたスラリーに市販の400セルのコーチェライトハニカムからくり貫かれた直徑2.54センチメートル、長さ6.35cmのコアピースを浸漬し、引き上げ後、余分のスラリーをエアブローで除去し乾燥後、500°Cで30分間焼成した。ハニカム1L当たりドライ換算で80gの触媒をコートしたIr担持炭化珪素触媒ハニカム(1)を得た。

## 【0022】【実施例2】

## Ir担持金属炭化物触媒およびIr担持金属窒化物触媒の製造

実施例1の担体炭化珪素ウィスカの代わりに、炭化珪素粉末(カーボランダム製、グリーン#4000)、炭化チタン(TiC)粉末(マクロ製、粒径0.8~1 μm)および窒化チタン(TiN)粉末(マクロ製、粒径1.5~2 μm)を用いる以外は、実施例1(a)および(b)と同様にして、それぞれIr担持炭化珪素触媒(2)、Ir担持炭化チタン触媒(3)およびIr担持窒化チタン触媒(4)を得た。

## 【0023】【実施例3】

## Ir担持炭化珪素触媒の製造(B法)

## (a) 炭化珪素粉末のウォッシュコート

実施例1(b)の触媒粉末の代わりに、炭化珪素粉末を用いる以外は実施例1(b)と同様にして、ハニカム1L当たりドライ換算で80gの炭化珪素をコートしたハニカムコアピースを得た。

## (b) Irの担持

Ir分0.27gを含む塩化イリジウム酸の脱イオン水溶液100mLに実施例3(a)で得られた炭化珪素コート済みハニカムコアピースを浸漬し室温にて3分間保持、吸水率分のIr溶液を含浸させた。エアブローで余分のIr溶液を除去、乾燥した後空気中750°Cで1時間保持し、Ir担持炭化珪素触媒ハニカム(5)を得た。

## 【0024】【実施例4】

## Ir担持炭化珪素触媒の製造(C法)

実施例3で得られたIr担持触媒ハニカム(5)を水素気流中300°Cで2時間保持し、水素還元処理し、Ir担持炭化珪素触媒ハニカム(6)を得た。

## 【0025】【実施例5】

## Ir担持炭化珪素触媒の製造

実施例1(a)において、塩化イリジウム酸水溶液から炭化珪素ウィスカ100gに担持させるIrの量を0.5gから、それぞれ0.125g、0.75gおよび1.5gへと変えた以外は、実施例1(a)および(b)と同様にして、ドライ換算での触媒コート量がそれぞれ0.1g/L、0.6g/Lおよび1.2g/LであるIr担持炭化珪素触媒ハニカム(7)、(8)および(9)を得た。

## 【0026】【比較例1】

## Ir担持ヤーアルミナ触媒の製造

実施例3(a)において担体である炭化珪素粉末の代わりにヤーアルミナ粉末(住友化学製、KA24、BET比表面積160m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は実施例3(a)と同様にしてヤーアルミナコートハニカムを得、これに実施例3(b)と同様にIr塩溶液を含浸した後、空気中で500°C、4時間焼成し、Ir担持ヤーアルミナ触媒ハニカム(10)を得た。ヤーアルミナ粉末の代わりに、担体としてアナターゼチタニア粉末(ローヌ・ブーラン製、BET比表面積75m<sup>2</sup>/g)またはシリカ・アルミナ粉末(水沢化学製、BET比表面積110m<sup>2</sup>/g)を用いた以外は上と同様にして、それぞれ、Ir担持チタニア触媒ハニカム(11)およびIr担持シリカ・アルミナ触媒ハニカム(12)を得た。

## 【0027】【比較例2】

## Ir担持ZSM-5触媒の製造

ロールマンとヴァルヨスキーの方法(L.D. Rollmann and E.W. Valyocsik, Inorg. Synthesis, 22(1982), 67~68)に従ってH型アルミノシリケートゼオライトZSM-5粉末(SiO<sub>4</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>比=75、BET比表面積430m<sup>2</sup>/g)を得た。このZSM-5粉末100gを0.036MのIr錯塩[IrCl<sub>6</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>6</sub>]Cl<sub>3</sub>脱イオン水溶液2000mL中にスラリー化し室温下16時間攪拌した後、濾過洗浄、乾燥後、空気中500°Cで30分焼成し、0.6%Ir担持(Ir<sup>+</sup>基準イオン交換率22%)ZSM-5粉末を得、これをハニカムにコートしてIr担持触媒ハニカム(13)を得た。

## 【0028】【比較例3】

## 銅イオン交換ZSM-5触媒の製造

比較例2で用いたZSM-5粉末100gを0.03Mの酢酸銅/

脱イオン水溶液2000ml中にスラリー化し、室温下16時間攪拌した後濾過洗浄乾燥し、空気中 500°C 30分間焼成して 1.2%Cu担持 (Cu<sup>2+</sup>基準イオン交換率95%) ZSM-5 粉末を得、これをハニカムにコートしてCu担持ZSM-5触媒ハニカム(14)を得た。

【0029】〔比較例4〕

白金担持炭化珪素触媒、パラジウム担持炭化珪素触媒およびRh担持炭化珪素触媒の製造

実施例3(a)と同様にして80g/Lの炭化珪素をコートしたハニカムを得、これに実施例3(b)のIr 0.27gの代わりに、Pt分0.27gを含む塩化白金酸水溶液100ml、Pd分0.27gを含む塩化パラジウムの塩酸水溶液 100mlあるいはRh分0.27gを含む塩化ロジウム水溶液 100mlを用いて、それぞれPt、PdまたはRhを含浸担持させた後、空気中 500°C、4時間焼成し、Pt担持炭化珪素触媒(15)、Pd担持炭化珪素触媒(16)およびRh担持炭化珪素触媒(17)を得た。

【0030】〔比較例5〕

Pt-Rh担持アルミナ触媒(TWC)の製造

BET比表面積 150m<sup>2</sup>/g、平均粒子径30μmを有する活性アルミナ 120gをミキサーに入れ攪拌しながら、白金 2.0gを含む水酸化白金のアミン水溶液30mlを少量づつ滴下し均一に分散担持させた。次いでロジウム0.41gを含む硝酸ロジウム水溶液15mlを少量づつ滴下し、1.7%Pt-0.34%Rh担持アルミナ粉末 (Pt/Rh重量比=5/1)を調製した。これを実施例1(b)と同様に処理してPt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>触媒ハニカム(18)を得た。

【0031】〔性能評価例1〕

リーンバーンエンジン排気モデルガスによる浄化性能および耐久性評価

本発明の実施例の触媒(1)および比較例の触媒(14)の各々について、リーンバーンエンジン排気モデルガスとして、NO 500ppm (以下、ガス成分濃度は特に断らない限り、容積濃度で示す)、プロピレンC<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1500ppm、CO 1000ppm、H<sub>2</sub>O 10%、CO<sub>2</sub> 10%、O<sub>2</sub> 5%、お

よび残部N<sub>2</sub>からなる混合ガス (A/F = 19相当)を、それぞれの触媒の直径2.54cm×長さ6.35cmの400セルのハルカムビース上にSV 40,000/hrで供給し、触媒層入り口ガス温度を、30°C/minの昇温速度で 200°Cから 500°Cまで上昇させながら、NOの浄化性能を調べた (モードA)。450°CにおけるNOの浄化率は触媒(1) 65%、触媒(14) 76%であった。次いで、各触媒を10%H<sub>2</sub>O + 90%空気の混合ガス流通下 800°Cで5時間エージング処理した後、再び上記モードAで性能評価した。450°CにおけるNO浄化率は、触媒(1) 74%、触媒(14) 12%であった。

【0032】図1に触媒(1)と触媒(14)のNO浄化性能のエージング時間依存性を示す。この結果によると、比較例のCuイオン交換ZSM-5触媒(14)は初期段階では高活性を示すものの、水蒸気共存下 800°Cでの加熱エージングにより急速に失活してしまうのに対し、本発明の実施例の触媒は失活せず、むしろNO浄化率の向上が認められた。

【0033】表1に、本発明の実施例の触媒(1)～(9)および比較例の触媒(10)～(18)について、10%水蒸気共存空気流通下、800°C、5時間のエージング後のモードAによる、触媒層入り口温度 450°CにおけるNO浄化率を示す。表1によると、次の結果が判明した。触媒(1)以外の実施例の触媒(2)～(9)もまた、エージング後高いNO浄化性能を示した。

【0034】従来例に当たる比較例1の、高比表面積・多孔性の金属酸化物担体に担持されたIr触媒(10)～(12)および比較例2のIr担持ゼオライト触媒(13)は、800°Cでの加熱エージング後、18～38%程度の不十分なNO浄化性能しか示さない。また、本発明の触媒と担体が同一であるが担持された元素がIr以外の貴金属Pt、PdあるいはRhである、比較例4の触媒(15)～(17)は、NO浄化率は著しく低い。また、従来のPt-Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>三元触媒もモードAのごとき空燃比が大きい希薄燃焼の条件下では、殆どNO浄化活性を示さない。

【0035】

【表1】

9  
各種触媒の800°Cサーマルエージング後のNO浄化性能  
10

	触媒タイプ (触媒No.)	800°Cエージング後のNO浄化率 (%)
実施例 1	Ir/SiC(1)	74
実施例 2	Ir/SiC(2)	72
	Ir/TiC(3)	63
	Ir/TiN(4)	59
実施例 3	Ir/SiC(5)	70
実施例 4	Ir/SiC(6)	68
実施例 5	Ir/SiC(7)	57
	Ir/SiC(8)	75
	Ir/SiC(9)	66
比較例 1	Ir/γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10)	38
	Ir/TiO <sub>2</sub> (11)	31
	Ir/SiO <sub>2</sub> ·Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (12)	26
比較例 2	Ir/ZSM-5(13)	18
比較例 3	Cu/ZSM-5(14)	12
比較例 4	Pt/SiC(15)	6
	Pd/SiC(16)	4
	Rh/SiC(17)	3
比較例 5	Pt-Rh/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (18)	8

注 1) リーンバーンエンジン排気モデルガス評価条件

ガス組成 : NO 500ppm  
 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> 1500ppm  
 CO 1000ppm  
 H<sub>2</sub>O 10%  
 CO<sub>2</sub> 10%  
 O<sub>2</sub> 5%  
 N<sub>2</sub> バランス  
 SV 40,000/hr

注 2) エージング条件

10%H<sub>2</sub>O + バランスAir 流通下、800°C、5時間

## 【0036】【性能評価例2】

NOとHCの反応と、O<sub>2</sub>とHCの反応との速度論的分割

本発明の実施例1の触媒(1)と比較例1の触媒(10)および比較例3の触媒(14)の各々について、10%水蒸気共存空気中5時間エージング後、HCとNOの反応と、HCとO<sub>2</sub>の反応との間での速度論的分割 (Kinetic Partitionin

g) の評価を行った。各触媒の直径2.54cm×長さ6.35cmのハニカム触媒層に、NO 500ppm、O<sub>2</sub> 3%、プロピレン0~3000ppm および残部N<sub>2</sub> からなる組成の排気モデルガス (A/F = 17相当) を、SV 40,000/hr で供給し、供給ガス中のプロピレン濃度を0から3000ppmまで段階的に増加させ、各段階における定常状態でのNOとO

の転化率を測定した。その結果を図2に示す。図2において、横軸はO<sub>2</sub>の転化率を示し、縦軸はNOの浄化率を示す。

【0037】図2の結果によると、本発明の実施例の触媒の性能プロットから得られる曲線は対角線のかなり上にあり、対角線の下にある比較例1の触媒や横軸に殆ど並行な比較例3の触媒に比べて、HCとNOの反応の選択性が著しく高いことがわかる。

【0038】

【発明の効果】本発明の触媒はNO<sub>x</sub>、HC、CO等を含む内燃機関等の排気ガス処理に適用され、特にHC、CO、H<sub>2</sub>等の還元剤に対し化学量論量を超える量のO<sub>2</sub>を含有する排気ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化に有効である。リーンバーンガソリンエンジンの排気ガス中には一般に、2～8%のO<sub>2</sub>と数百～数千ppmのNO<sub>x</sub>とともに数百～数千ppmのHCおよび数百から数千ppmのCOが含有され、これが本発明の触媒と接触することにより、触媒層入口排気ガス温度250°Cより650°C以上までの広い温度範囲に亘って50%以上の高いNO<sub>x</sub>浄化率が達成される。またディーゼルエンジン排気ガス中には、通常O<sub>2</sub>は5～15%も含有され、百～数百ppmのNO<sub>x</sub>を数十～百ppm程度のHCおよび数百ppmのCOと選択的に反応させる事は相当の困難さを伴うが、この排気系にメタン換算濃度数百～千数百ppm \*

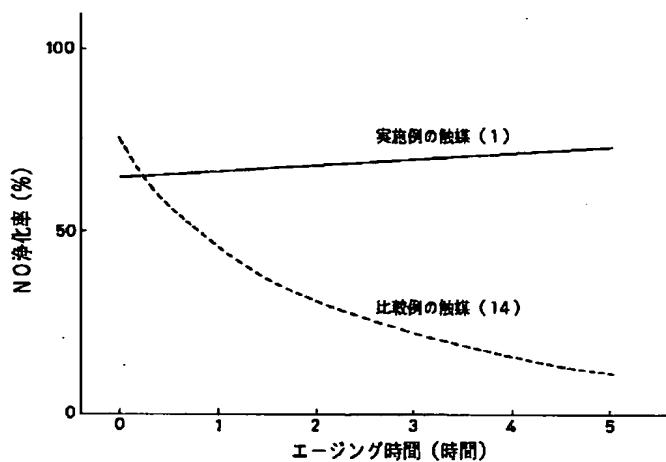
\*に相当する未燃の燃料を添加した後、本発明の触媒と接触させるシステムを採用すれば、ディーゼル排気に対しても50%以上のNO<sub>x</sub>浄化率が達成される。通常これらのリーンバーンエンジン排気ガス中には燃料の酸化生成物として5～15%程度の水分が含まれる。本発明の触媒は、水分共存のリーンバーンエンジン排気ガスに対して800～850°C程度までは安定に機能し、耐熱性が大幅に向上している。以上説明したように、本発明の触媒はNO<sub>x</sub>、HC、CO等を含有する排気ガス、特に、過剰のO<sub>2</sub>を含有するリーンバーンガソリンエンジンあるいはディーゼルエンジン等のA/F=1以上の空燃比リーンの排気ガス中のNO<sub>x</sub>の浄化に有効であり、高いNO<sub>x</sub>浄化率と長期安定性を有するために、これを用いた排気ガス浄化システムの効果は大である。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1に本発明の実施例の触媒と比較例の触媒の、水蒸気共存空気中800°Cでサーマルエージングさせた際の、リーンバーンエンジン排気モデルガス評価におけるNO<sub>x</sub>浄化率の、エージング時間に対する依存性を示す。

【図2】図2に本発明の実施例の触媒と比較例の触媒のエージング後の、HCとNOの反応とHCとO<sub>2</sub>の反応との速度論的分割の結果を示す。

【図1】



【図2】

